

厦门大学博硕士论文摘要库

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 20520081151725

UDC_____

廈門大學

碩 士 學 位 論 文

D-葡萄糖热裂解生成低碳醛类的理论化学研究

Theoretical Study on D-Glucose Pyrolysis Reactions
Yielding Simple Aldehydes

沈 翀

指导教师姓名: 徐昕教授、傅钢副教授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2011 年 6 月

论文答辩时间: 2011 年 6 月

学位授予日期: 2011 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2011 年 6 月

D-葡萄糖热裂解生成低碳醛类的理论化学研究

沈

翀

指导教师: 徐昕教授
傅钢副教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要	I
Abstract	II
第一章 研究意义和背景	1
1.1 生物质	1
1.2 生物质热裂解	3
1.3 烟草的燃烧	3
1.4 低碳醛化合物	5
1.5 糖类的热裂解机理研究	6
1.6 本文研究内容	8
参考文献	10
第二章 计算模型与方法	14
2.1 密度泛函理论	14
2.2 杂化密度泛函方法及其局限	15
2.3 XYG3 泛函	17
2.4 计算方法测试	19
参考文献	23
第三章 D-葡萄糖热裂解生成甲醛的理论研究	26
3.1 C-6 生成甲醛的路径	26
3.2 C-1 生成甲醛的路径	29
3.3 C-3 生成甲醛的路径	34
3.4 本章小结	36
参考文献	38
第四章 D-葡萄糖热裂解生成 C2-C4 醛的理论研究	39
4.1 D-葡萄糖热裂解生成乙醛	39

4.1.1 C-1 和 C-2 生成乙醛的路径.....	39
4.1.2 C-5 和 C-6 生成乙醛的路径.....	42
4.2 D-葡萄糖热裂解生成丙烯醛	44
4.3 D-葡萄糖热裂解生成巴豆醛和异丁烯醛	46
4.4 本章小结	49
参考文献	50
论文发表	51
致 谢	52

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Research Significance and Backgrounds.....	1
1.1 Biomass	1
1.2 Pyrolysis of Biomass	3
1.3 Burning of Cigarette	4
1.4 Simple Aldehydes.....	5
1.5 Pyrolysis Mechanisms of Carbohydrate	6
1.6 The Objectives of This Dissertation	8
References	10
Chapter 2 Computational Methods and Models.....	14
2.1 Density Functional Theory (DFT)	14
2.2 Deficiencies of Hybrid-DFT	15
2.3 XYG3 Functional	17
2.4 Examination of Computational Methods.....	19
References	23
Chapter 3 A Theoretical Study on D-Glucose Pyrolysis Reactions	
Yielding Formaldehyde	26
3.1 Pathways for Generating Formaldehyde from C-6	26
3.2 Pathways for Generating Formaldehyde from C-1.....	29
3.3 Pathways for Generating Formaldehyde from C-3.....	34
3.4 Summary.....	36
References	38
Chapter 4 A Theoretical Study on D-Glucose Pyrolysis Reactions	

Yielding C2-C4 Aldehydes	39
4.1 D-Glucose Pyrolysis Reactions Yielding Acetaldehyde.....	39
4.1.1 Pathways for Generating Acetaldehyde from C-1 and C-2	39
4.1.2 Pathways for Generating Acetaldehyde from C-5 and C-6	42
4.2 D-Glucose Pyrolysis Reactions Yielding Acrolein	44
4.3 D-Glucose Pyrolysis Reactions Yielding Crotonaldehyde and	
Methacrolein	46
4.4 Summary.....	49
References.....	50
Publications.....	51
Acknowledgement.....	52

厦门大学博硕士论文摘要库

摘 要

生物质热裂解是生物质利用的一种重要形式。如何通过生物质热裂，高选择性地得到某些特定的化学品，如低碳的醛类，是人们广泛关注的一个话题。另一方面，食品工业以及烟草工业中，由于低碳醛类的致癌性，如何减少低碳醛类的生成也是一个重要的课题。这些问题的解决，均有赖于从微观尺度认识生物质的热裂解机理。D-葡萄糖是生物质中常见的结构单元，同时也是食品及烟草工业重要的添加物。本论文采用双杂化泛函 XYG3，系统考察了 D-葡萄糖热裂解生成甲醛、乙醛、丙烯醛、巴豆醛和异丁烯醛的各种可能途径：

1. D-葡萄糖的 C-1、C-3、C-6 可通过不同路径裂解生成甲醛。其中最有利的一条路径是，D-葡萄糖首先异构成果糖，然后再经由周环 Grob 碎片化生成甲醛。据此，我们认为甲醛主要来源于 D-葡萄糖的 C-6，其次是 C-1，与 ^{13}C 同位素标记实验相符。

2. 乙醛可以来自 D-葡萄糖的 C-1 和 C-2，也可来自 C-5 和 C-6。计算表明，乙醛最主要来源是 C-5 和 C-6，亦与 ^{13}C 同位素标记实验相符。

3. 丙烯醛生成的最有利的反应路径为，D-葡萄糖首先异构成果糖，然后再进行经由环形周环 Grob 碎片化，及电环化脱水。该过程的基元反应最高能垒为 52.8 kcal/mol，在实验值的范围内 (55.6 ± 5.5 kcal/mol)。根据理论计算，丙烯醛主要源自 D-葡萄糖上 C-4, C-5 和 C-6，亦与 ^{13}C 同位素标记实验相符。

4. 由 D-葡萄糖生成巴豆醛和异丁烯醛的过程较为复杂。研究表明，生成 C4 醛类需要经过多步的 H 转移，脱水以及脱羰基过程。

关键词：D-葡萄糖；热裂解；低碳醛类；XYG3

Abstract

Renewable biomass energy has attracted more and more attention during these years due to the diminishing of fossil fuels. Carbohydrate pyrolysis is of central importance in the use of biomass. This process is also intensively involved in biology, food industry and tobacco industry. D-glucose is an important carbohydrate in biology. Cells use it as a source of energy and a metabolic intermediate. D-glucose is also frequently added in food cooking and tobacco manufacturing. Many study reported that formations of simple aldehydes, such as formaldehyde, acetaldehyde and acrolein, are correlated to D-glucose pyrolysis. Simple aldehydes are not only widely used industrial chemicals, but also classified as carcinogens. Hence understanding of the chemistry of D-glucose pyrolysis is vitally important. Yet despite this importance, much of the detailed mechanism of carbohydrate pyrolysis remains poorly understood. Here we present a systemic theoretical study on the pyrolysis mechanisms from D-glucose to simple aldehydes by using the newly developed XYG3 functional:

1. Formaldehyde can be generated from different pathways as well as different C sites. Our calculations show that the most feasible reaction pathway starts from an isomerization from D-glucose to D-fructose, which then undergoes a cyclic Grob fragmentation to yield formaldehyde from C-6. As for formaldehyde coming from C-1 and C-3, the calculated barriers are relatively high. This can nicely explain why, in the ^{13}C isotopic labeling experiments, formaldehyde was mainly generated from C-6.

2. Acetaldehyde can be formed either from C-1 and C-2, or from C-5 and C-6 of D-glucose. Our calculations suggest that acetaldehyde derived from C-5 and C-6 requires a lower activation barrier than that from C-1 and C-2, being consistent with the ^{13}C isotopic labeling experimental results.

3. The most feasible reaction pathway to yield acrolein from D-glucose starts from an isomerization from D-glucose to D-fructose, which then undergoes a cyclic Grob fragmentation, followed by a concerted electrocyclic dehydration. The corresponding activation barrier is calculated to be 52.8 kcal/mol, while the known experimental value is 55.6 ± 5.5 kcal/mol. We suggest that acrolein be mainly derived from C-4, C-5 and C-6, which is also in accordance with the experimental results based on the ^{13}C isotopic labeling.

4. The processes of the pyrolysis of D-glucose to crotonaldehyde and methacrolein are more complicated. Our calculations demonstrate that the formation of C4 carbonyl compounds involves multi steps of hydride migration, dehydration and decarboxylation, sharing a common five-member ring intermediate.

Keywords: D-glucose; pyrolysis; simple aldehydes; XYG3

第一章 研究意义和背景

能源与环境是当今社会发展的两大主题。目前世界所需能源和有机化工原料绝大部分来源于化石资源，即石油、煤和天然气。但从长远考虑，它们不是人类可以长久依赖的理想资源：一方面，化石燃料在地球上的储量有限，且再生周期长，终究会有枯竭的一天；另一方面，很多环境问题直接或间接地与化石燃料的加工和使用有关，例如煤和石油燃烧后会放出大量的 CO_2 、 SO_x 、 NO_x ，其中 CO_2 是温室气体，而 SO_x 、 NO_x 被认为是形成酸雨和酸雾的根源。因此，选择可再生的、更为清洁的原料来生产液体燃料和高附加值的化学品，自然成为化学和化工领域研究的重要内容。生物质是一种重要的可再生资源，其具有存储量大、低排放、利用方式多元化等特性。目前生物质资源的开发利用已引起世界各国的广泛重视。例如，美国奥巴马政府已把新能源的创新和发展作为国家优先战略，重点支持发展先进生物燃料（如纤维素乙醇、绿色生物柴油以及其它新一代的低碳生物燃料等）。据美国能源部资料，纤维素乙醇可提供比汽油高出 80% 的能量，并减少 80-100% 的温室气体排放。欧盟委员会也在 2008 年提出了欧盟能源气候一揽子计划，大力推动清洁能源的使用。根据计划，到 2020 年将可再生能源占总能源耗费的比例提高到 20%，而煤、石油、天然气等一次性能源消耗量减少 20%。

1.1 生物质

从广义上看，生物质是指有机物中除化石燃料以外的所有来源于动植物的物质。通常，生物质可以分为七大类：森林、农业的种植物、森林之外的树木、农作物、庄稼废弃物、加工过程的废弃物和动物粪便。从化学组成上来看，生物质是由可燃质、无机物和水分组成，主要含有 C、H、O 及少量的 N、S 等元素，并含有灰分和水分^[1-2]。按照生物学的分类，生物质主要由纤维素（40-80%）、半纤维素（15-30%）和木质素（10-25%）构成，如图 1.1 所示^[1-3]。其中，纤维素作为自然界中分布最广，含量最多的多糖，是由 D-葡萄糖以 β -1,4-糖苷键组成的大分子多糖，其分子量约 50000~2500000，分子式可写作 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 。半纤维素是由五碳糖和六碳糖几种不同类型的单糖构成的异质多聚体，在植物细胞壁中与

纤维素紧密结合。木质素是一种广泛存在于植物体中的无定形的、含有氧代苯丙醇或其衍生物结构单元的芳香性高聚物，在植物组织中起增韧细胞壁及黏合纤维的作用^[1-6]。

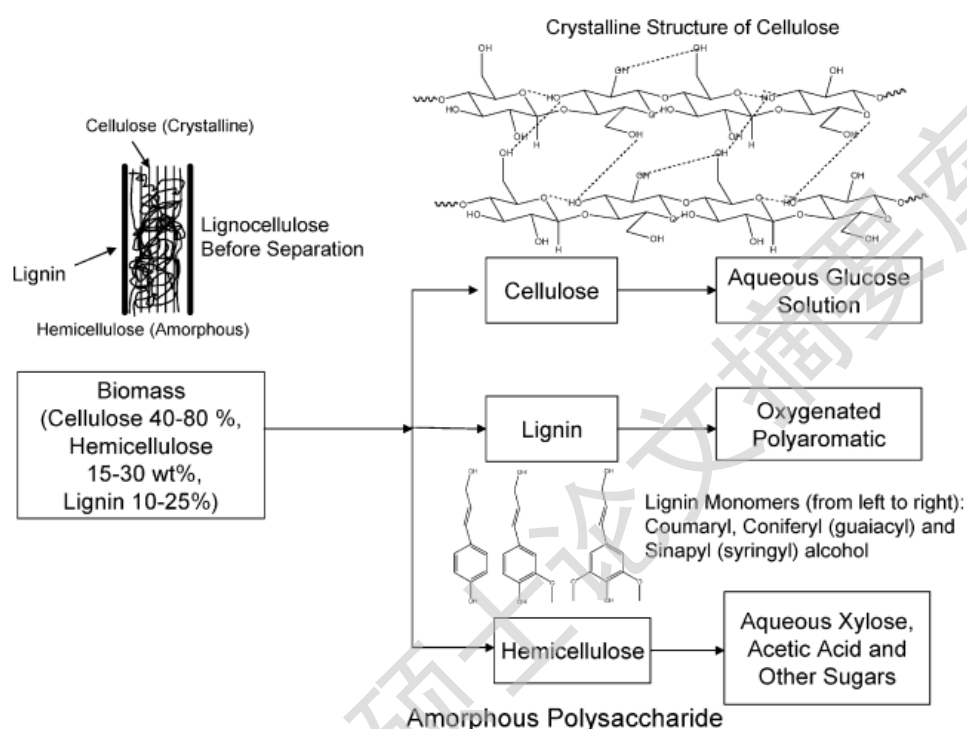


图 1.1 生物质的组成^[1]

据估计，作为植物生物质最主要成分的木质素和纤维素每年以约 1640 亿吨的速度不断再生，如以能量换算，相当于目前石油年产量的 15~20 倍或相当于世界现有人口食物能量的 160 倍^[7-8]。如此巨大的可再生资源中只要其中的一部分被用于生产生物质能源和化工平台化合物，所产生的经济效益及社会效益是难以估量的。美国能源部和农业部 2005 年的联合调查报告指出，在不对农、林业布局做大变动的前提下，美国每年生产的 13 亿吨纤维素生物质可替代美国原油消耗的 30%。而且，由于生物质燃烧后产生的 CO_2 ，可被等量生长的植物光合作用吸收，故可实现 CO_2 的“零排放”，这对降低“温室效应”极为有利。此外，生物质中硫和氮的含量较低，灰分份额也很小，燃烧后 SO_x 、 NO_x 和灰尘的排放量都比化石燃料要小得多^[7]。可以预计，在未来的资源和能源结构中，生物质资源将扮演举足轻重的角色。

1.2 生物质热裂解

生物质能的转换利用技术大致可分为三类：一是燃烧技术，即通过直接燃烧或者将生物质压制为成型燃料燃烧，并获取热量；二是生物转换技术，通过微生物发酵方法制取液体燃料或气体燃料；三是化学转换技术，获得木炭、焦油和可燃气体等品位高的能源产品。后者又根据热加工的方法不同，分为高温干馏、热裂解、生物质液化和气化法^[9-10]。

生物质热裂解是生物质热化学转化方式的一种，同时也是生物质气化和生物质燃烧的起始过程，因而有关热裂解的研究在过去几十年受到了全世界广泛的关注。生物质热裂解可分为慢速热解、传统热解、快速热解、高压液化。目前，对于生物质热裂解的研究主要集中在获取燃料上，然而以目前的形势而言，生物油在成本上并不具有竞争性，其推广应用更有可能依赖于从中获取化学原料或者一些高附加值的产品^[11-14]。

近些年来，对于生物质热裂解的机理性研究开展较多，特别是对于产物的生成途径有了更加深入的研究。一方面，研究者在寻求改造生物油性能的途径；而另一方面，则希望能够从源头上认识生成不同热裂解产物的动力学控制因素，最大限度的保证热裂解产物朝着最具经济价值的方向发展。由于生物质主要包含纤维素、半纤维素和木质素，因此分别研究各组分的动力学模型可为整个生物质的热裂解研究提供理论依据，以此为基础可以模拟得到整体生物质的动力学模型。目前国际上对这方面研究已经取得了很大的进展，尤其是纤维素的研究已获得了比较可靠的结论^[15]。Antal 等^[16]曾评述了纤维素的热裂解机理，认为其初始步骤是先经脱水生成脱水纤维素，后者进一步分解产生大多数的炭和一些气体产物。在较高的温度下，一系列相继的纤维素脱聚反应产生左旋葡萄糖焦油也会成为竞争过程。后者在一些特定的实验条件下继续反应进而生成焦炭、焦油或气。例如，在纤维素的闪速热解中，由于升温速率高，且停留时间短，使纤维素转化为焦油和气，而不生成焦炭。反之，在慢速热解过程中，由于一次产物在基质内的停留时间较长，导致左旋葡萄糖主要转化为焦炭。

1.3 烟草的燃烧

另一个与生物质热解密切相关的课题是烟草的燃烧。烟草的主要成分也是多糖，其燃烧的烟气中可以检出2740种化学成分^[17]，其中绝大部分对人体是无害的，且能赋予烟草以特有的香味，使人感觉愉快，但也有极少部分对健康有害。目前公认的烟草气相有害成分有一氧化碳、氮的氧化物、甲醛、乙醛、巴豆醛、挥发性芳香烃、氢氰酸、挥发性亚硝胺等；烟气粒相中的有害成分有稠环芳烃、酚类、烟碱、亚硝胺（尤其是烟草特有亚硝胺）以及一些杂环化合物及微量的放射性元素等^[18-20]。目前，烟草燃烧的瓶颈问题在于如何减少有害物质的生成，同时不影响卷烟吸食时的愉悦感。

燃烧的烟支是一个复杂的化学体系。在烟支点燃的过程中，当温度上升到300℃时，烟丝中的挥发性成分开始挥发而形成烟气；上升到450℃时，烟丝开始焦化；温度上升到600℃时，烟支被点燃而开始燃烧。烟支燃烧时，燃烧的一端呈锥体状。抽吸时，大部分空气从燃烧锥与卷烟纸相接处进入，而锥体的中部则形成一个致密的碳化体，气流不容易通过，锥体中心含氧量很低，以至于燃烧受到限制，造成不完全燃烧。燃烧的烟支根据其温度变化和化学反应不同，可划分成三个不同的区域，即高温燃烧区A、热解蒸馏区B和低温冷凝区C^[21-24]。

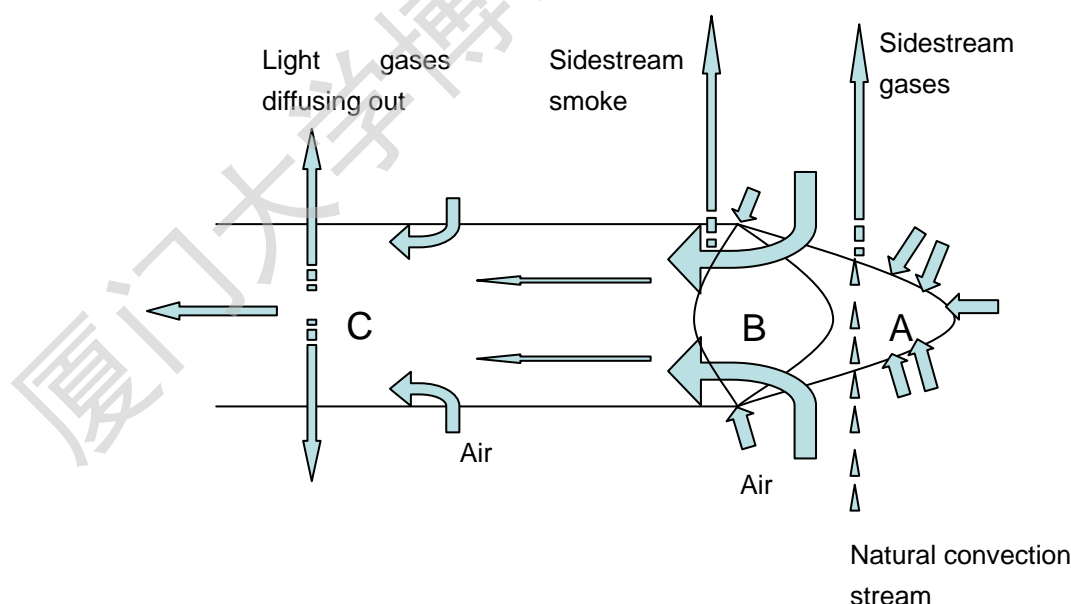


图1.2 烟支燃烧示意图^[24]

燃烧区 A 位于烟支的前部，主要由炭化体组成。抽吸时，中心温度最高约

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库